Agilent 5975T LTM GC/MSD と静的ヘッドスペース法を用いた飲料水中 VOC 測定の EPA メソッド 524

アプリケーションノート

環境

著者

Xiaohua Li

Agilent Technologies (Shanghai) Co.,Ltd.

412 Ying Lun Road

Waigaoqiao Free Trade Zone

Shanghai 200131 P.R.China

概要

緊急の対応を要する水質汚染事故が増加していることから、飲料水中有機汚染物質の分析においては、可搬型機器によるオンサイトでの水質モニタリングの必要性が高まっています。飲料水に含まれる揮発性有機化合物 (VOC) のモニタリングは、オンサイトで水質モニタリングを行うモバイルラボの重要アプリケーションです。通常、モバイルラボは、ターゲット化合物や未知の汚染物質の高速で正確な分析結果を得る必要があります。そのため、Agilent 5975T LTM GC/MSD および Agilent 7694E ヘッドスペースサンプラを用いて、超高速メソッドを開発しました。このメソッドでは、54 種類のターゲット VOC を 9 分で分離できます。SIM モードを用いた場合の水 10 mL におけるメソッド検出下限 (MDL) は、分離した化合物により異なりますが、0.199～0.968 µg/L の範囲でした。このアプリケーションノートでは、較正、回収、再現性に関するすべてのメソッドの性能を評価しています。アジレントの DRS ソフトウェアを用いて、新しいデコンボリューションレポート作成ライブラリを作成および適用し、未知化合物の同定に要する時間を短縮しました。

Agilent Technologies

はじめに

飲料水に含まれる VOC は、人体の健康に害を及ぼします。ガソリン、ドライクリーニング溶媒、脱脂剤といった多くの製品を使用するために、数百種類の VOC が製造されてきています。これらの製品を不適切な方法で保管および廃棄したり、漏出したりすると、VOC により地下水や飲料水が汚染されるおそれがあります。そのため、VOC をモニタリングし、緊急事態の際には迅速に定性定量結果を得ることが、きわめて重要となります。しかし、ほとんどのモバイルラボにとって最大の問題は、分析の正確さを損なわずに高速モニタリングを行うことです。

US EPA メソッド 524.2 [1] では、地表水、地下水、飲料水に含まれる VOC の同定および同時測定のための汎用メソッドが提示されています。EPA メソッド 8260 [2] も同様の基準を提示していますが、こちらは廃溶剤、水性汚泥、油性廃棄物、土壌、堆積物といった幅広いサンプルマトリックスを対象としています。ここで紹介する最適化した装置や条件では、メソッド 524.2 の厳密な基準を満たすデータが得られます。一般的にターゲットとなる 54 種類の VOC について、検出下限、較正結果、精度、正確性のデータを紹介しています。また、このメソッドは、水源、地下水などに含まれる幅広い VOC の分析にも応用できます。

このアプリケーションノートでは、可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD と Agilent 7694E ヘッドスペースサンプラを用いて、飲料水中 VOC 測定のためのメソッドを紹介し、その効果を実証しています。このメソッドは、簡単なサンプル前処理手法を採用しているため、オンサイトやモバイルラボで使用できます。Agilent ChemStation は、どんなユーザーでも簡単に操作できます。アジレント独自の DRS ソフトウェアを使えば、1 分未満で定性定量レポートを作成できます。こうした機能を組み合わせれば、オンサイトでの分析において、高速かつ正確なモニタリング結果が得られます。

実験方法

メソッドパラメータ

ヘッドスペース (HS) および GC/MS システム用に最適化した機器条件を表 1 および 2 に記します。

表 1. VOC 分析の HS 装置条件

静的ヘッドスペースシステム	
装置	Agilent 7694E ヘッドスペースサンプラ
GC サイクルタイム	13 分
バイアル平衡時間	10 分
注入時間	1 分
サンプルループ	1 mL
攪拌	低
バイアル温度	80 °C
ニードル温度	90 °C
トランスファライン	200 °C

表 2. VOC 分析の GC/MS 装置条件

可搬型 GC/MS システム	
機器	Agilent 5975T LTM GC/MS
注入口ライナ	スプリットレスライナ (Agilent 部品番号 18740-80200)
注入温度	220 °C
キャリアガス	He
注入口圧力	18 psi (定圧モード)
RTL	トルエンのリテンションタイムを 4.571 分でロック
スプリットフロー	30 mL/min (測定値)
カラム	LTM DB-624 20 m × 0.18 mm × 1.0 µm
LTM プログラム	50 °C (1 分) > 120 °C (0 分) @20 °C/min > 220 °C (2.5 分) @50 °C/min
GC 総分析時間	9 分
GC オーブン	220 °C
トランスファライン	220 °C
溶媒待ち時間	2.5 分
データ取り込みモード	スキャンおよび SIM
スキャン質量範囲	35～300 amu
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C

装置の BFB チューニング

メソッド 524.2 では、装置性能をテストするために、BFB チューニングおよび評価が求められています。4-ブロモフルオロベンゼン (BFB) の標準溶液を分析し、メソッドに記載されているアバンダンス基準と比較しました。有機物を含まない水 10 ml に 50 µg/mL BFB 標準物質 10 µL を添加し、BFB 標準溶液を作成しました。表 3 に示す結果は、今回組み合わせたシステムが BFB テストに合格する水準であることを示しています。

表 3. BFB 評価結果

ターゲット質量	相対質量	下限 %	上限 %	相対アバンダンス %	アバンダンス	結果 合格/不合格
50	95	15	40	18	951	合格
75	95	30	60	39.8	2100	合格
95	95	100	100	100	5272	合格
96	95	5	9	7.8	410	合格
173	174	0	2	0.3	14	合格
174	95	50	100	88.6	4671	合格
175	174	5	9	8.2	385	合格
176	174	95	101	98.3	4591	合格
177	176	5	9	6	275	合格

較正用サンプルおよび添加サンプルの前処理

2000 µg/mL EPA 502/524 VOC 標準物質 (SUPELCO) 25 µL を、10 mL 容量フラスコ中で 10 mL 未満のメタノールに添加したのち、10 mL のラインまでメタノールを追加しました。これにより、二次水質基準原液を 5 µg/mL～0.5 µg/mL の濃度で希釈しました。VOC の含まれない水を用いて、最終的な水標準溶液を作成しました。すべての較正レベルについて、水標準溶液 10 mL を各ヘッドスペースバイアルに添加しました。

すべての水サンプルおよび較正用水質標準液に、内部標準を添加しました。2000 µg/mL 混合液 (SUPELCO) 250 µL を、10 mL 容量フラスコ中で 10 mL 未満のメタノールに添加したのち、10 mL のラインまでメタノールを追加することで、最終濃度 50 µg/mL の内部標準溶液を作成しました。作成した内部標準溶液 10 µL を各サンプルおよび水質標準液に添加しました。

表 4. 較正用サンプルの前処理

較正レベル	水 10 mL 中の水質標準液濃度	水 10 mL に添加した二次水質標準原液	メタノール中の二次水質標準原液濃度
1	1 µg/L	20 µL	0.5 µg/mL
2	2 µg/L	40 µL	0.5 µg/mL
3	5 µg/L	100 µL	0.5 µg/mL
4	20 µg/L	40 µL	5 µg/mL
5	50 µg/L	100 µL	5 µg/mL
6	100 µg/L	200 µL	5 µg/mL
7	200 µg/L	400 µL	5 µg/mL

結果

高速 LTM カラム分離

LTM (Low Thermal Mass : 低熱容量) 技術を使えば、ガスクロマトグラフィを用いた多くのアプリケーションにおいて、高速分離が実現することが実証されています。LTM 技術の高速加熱冷却により、小型の Agilent DB-624 20 m x 0.18 mm x 1.0 µm カラムを用いた超高速 GC メソッドが実現します。図 1 に 20 µg/L VOC 標準混合溶液の TIC クロマトグラムを示します。9 分未満で 54 種類のターゲット化合物が良好に分離されています。このメソッドでは、Agilent 5975 MSD でパージ&トラップを用いた他の飲料水中 VOC 分析メソッドと比べて [3]、サイクルタイムが短縮されています。LTM 技術により、高速加熱冷却が可能になり、周囲環境温度によって異なりますが、サンプルあたりのサイクルタイムが 13 分にまで短縮されます。一般的な設置温度である 25 °C では、220 °C から 50 °C までの冷却時間は約 3 分です。

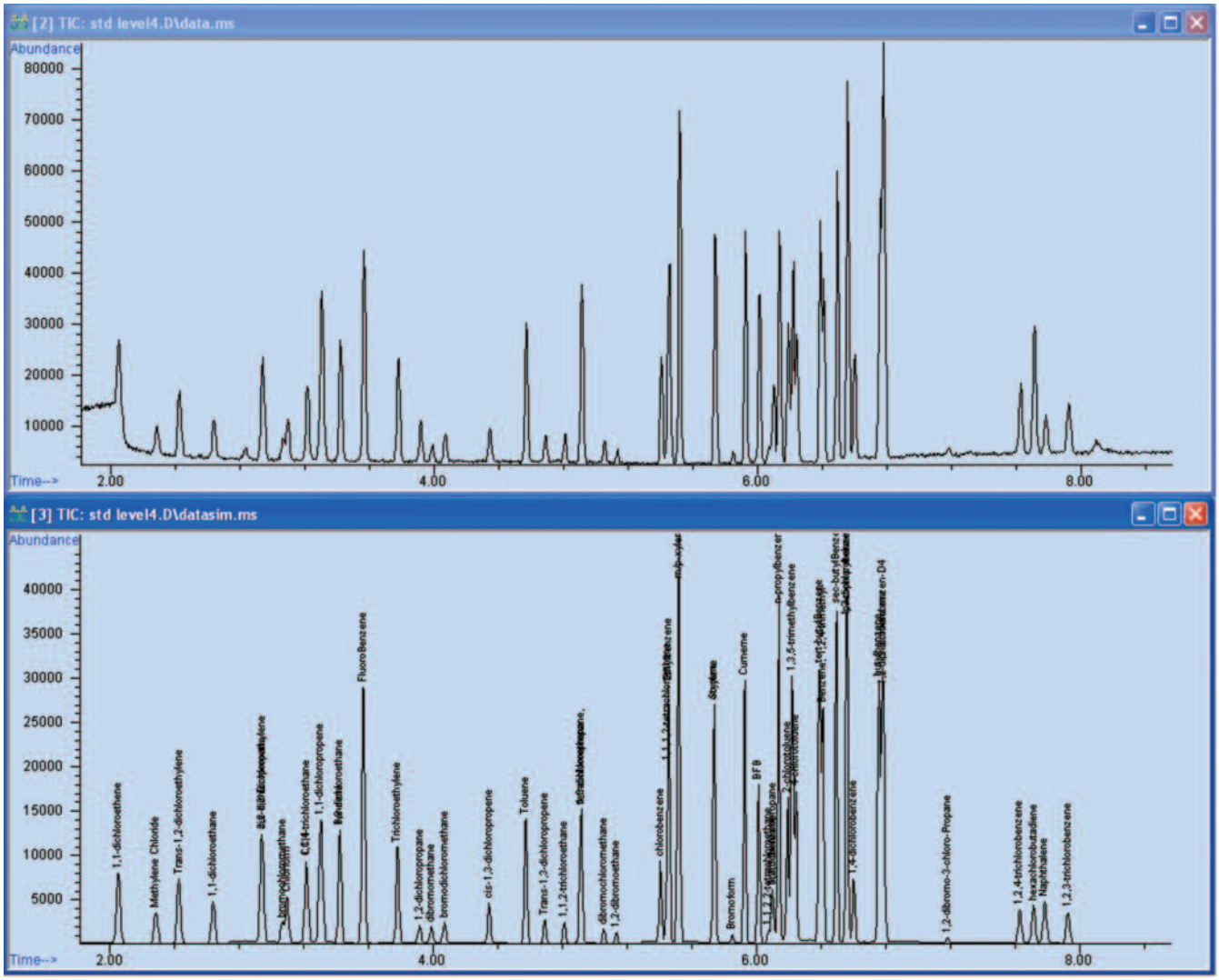

図 1. 内部標準 50 µg/L を含む水 10 mL 中の VOC 標準混合物質 20 µg/L の分析結果 (上段 : スキャン、下段 : SIM)

較正

ここで紹介する較正データは、水 10 mL に含まれる 1.0、2.0、5.0、20.0、50.0、100、200 µg/L (範囲 200) の濃度の標準溶液から得られたものです。各較正用標準溶液には、内部標準 50 µg/L が含まれています。1〜200 µg/L の範囲の各化合物について、平均 RF と RF の %RSD を算出しました。表 5 に示すように、%RSD は 15 % を大きく下回り、EPA 524.2 の基準を満たしています。検量線の例を図 2 に示します。

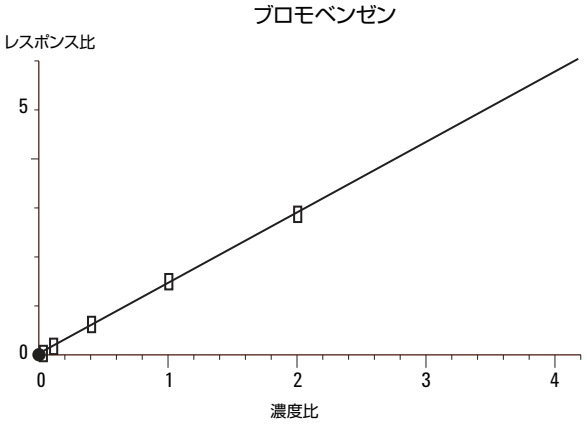

図 2. ブロモベンゼンの検量線 (1〜200 µg/L)

メソッド検出下限

メソッド検出下限 (MDL) は、ゼロより大きい値で、99 % の信頼性で測定およびレポートできる最小濃度と定められています (EPA 524.2)。これは、予想される検出下限に近い濃度でターゲット化合物を 7 回繰り返し測定して求めることができます。7 回測定の濃度の標準偏差を算出し、得られた値に信頼係数 3.14 を乗ずると、MDL の値が得られます。この手法に従って、較正レベル 1 の標準溶液が入った 7 つのヘッドスペースバイアルを作成し、MDL を求めました。54 種類のターゲット化合物の MDL を表 5 に記します。

表 5. 水中 VOC のメソッド性能

	化合物	RT	平均 RF	RSD% (RF) n=7	較正範囲 (µg/L)	MDL (µg/L)	RSD% (添加) n=5	***回収範囲 (%)
IS*	フルオロベンゼン	3.567	------	------	------	------	------	------
T**	1,1-ジクロロエテン	2.052	0.552	6.86	1-200	0.432	3.19 %	93-101
T	塩化メチレン	2.285	0.255	14.48	1-200	0.479	3.34 %	90-96
T	*trans*-1,2-ジクロロエチレン	2.424	0.476	4.77	1-200	0.253	0.54 %	100-101
T	1,1-ジクロロエタン	2.637	0.487	4.96	1-200	0.463	1.44 %	99-102
T	*cis*-1,2-ジクロロエチレン	2.936	0.39	3.03	1-200	0.284	2.00 %	97-102
T	2,2-ジクロロプロパン	2.941	0.475	5.07	1-200	0.968	5.68 %	95-108
T	ブロモクロロメタン	3.065	0.164	3.81	1-200	0.291	2.39 %	92-97
T	クロロホルム	3.095	0.443	3.48	1-200	0.278	2.07 %	105-110
T	1,1,1-トリクロロエタン	3.217	0.643	7.79	1-200	0.446	2.25 %	102-108
T	1,1-ジクロロプロペン	3.303	0.613	7.59	1-200	0.231	3.71 %	99-108
T	四塩化炭素	3.217	0.098	5.5	1-200	0.963	3.33 %	99-106
T	1,2-ジクロロエタン	3.42	0.168	5.09	1-200	0.678	2.00 %	92-96
T	ベンゼン	3.424	1.161	4.1	1-200	0.283	2.10 %	99-104
T	トリクロロエチレン	3.779	0.508	6.56	1-200	0.679	1.81 %	101-106
T	1,2-ジクロロプロパン	3.913	0.197	2.59	1-200	0.924	1.59 %	99-103
T	ジブロモメタン	3.988	0.104	4.2	1-200	0.717	2.67 %	98-104
T	ブロモジクロロメタン	4.067	0.233	2.61	1-200	0.301	2.65 %	98-103

表 5. 水中 VOC のメソッド性能 (続き)

T	*cis*-1,3-ジクロロプロペン	4.347	0.246	2.01	1-200	0.362	1.86 %	98-102
T	トルエン	4.57	1.384	1.25	1-200	0.438	0.81 %	101-103
T	*trans*-1,3-ジクロロプロペン	4.688	0.179	2.74	1-200	0.411	2.20 %	98-103
T	1,1,2-トリクロロエタン	4.811	0.123	4.91	1-200	0.960	2.58%	99-105
T	1,3-ジクロロプロパン	4.917	0.198	3.44	1-200	0.271	2.51%	99-105
T	テトラクロロエタン	4.912	0.601	6.9	1-200	0.320	1.85%	104-109
T	ジブロモクロロメタン	5.056	0.145	4.09	1-200	0.762	2.78%	93-99
T	1,2-ジブロモエタン	5.134	0.108	5.54	1-200	0.906	2.83%	100-107
T	クロロベンゼン	5.407	0.738	2.52	1-200	0.474	1.65%	101-105
T	1,1,1,2-テトラクロロエタン	5.444	0.214	1.86	1-200	0.441	1.73%	100-104
T	エチルベンゼン	5.455	1.593	6.38	1-200	0.285	1.23%	101-104
T	*m/p*-キシレン	5.52	2.321	6.53	1-200	0.414	1.04%	102-105
T	*o*-キシレン	5.734	1.062	4.95	1-200	0.436	1.21%	102-105
T	スチレン	5.743	0.651	6.36	1-200	0.843	1.16%	100-102
T	ブロモホルム	5.852	0.075	6.71	1-200	0.282	1.46%	92-95
T	クメン	5.925	1.76	8.41	1-200	0.240	1.27%	102-105
IS	BFB	6.013	------	------	------	------	------	------
T	1,1,2,2-テトラクロロエタン	6.075	0.286	7.57	1-200	0.335	4.18%	99-108
T	ブロモベンゼン	6.095	1.166	2.06	1-200	0.566	2.44%	99-105
T	1,2,3-トリクロロプロパン	6.1	0.402	3.28	1-200	0.374	3.11%	98-106
T	プロピルベンゼン	6.138	7.23	8.19	1-200	0.444	3.83%	97-106
T	2-クロロトルエン	6.194	3.24	3.34	1-200	0.602	1.87%	99-104
T	1,3,5-トリメチルベンゼン	6.219	4.497	9.63	1-200	0.301	2.14%	97-102
T	4-クロロトルエン	6.244	3.359	7.66	1-200	0.612	1.29%	99-102
T	*tert*-ブチルベンゼン	6.387	5.363	12.94	1-200	0.495	2.63%	98-104
T	1,2,4-トリメチルベンゼン	6.412	4.077	8.84	1-200	0.395	1.46%	97-101
T	*sec*-ブチルベンゼン	6.496	7.815	13.02	1-200	0.252	3.52%	97-105
T	1,3-ジクロロベンゼン	6.561	2.102	5.03	1-200	0.306	1.70%	98-102
T	*p*-イソプロピルトルエン	6.561	6.029	13.13	1-200	0.199	2.72%	96-103
T	1,4-ジクロロベンゼン	6.601	1.98	4.46	1-200	0.945	2.06%	98-103
T	1,2-ジクロロベンゼン	6.791	1.606	2.93	1-200	0.874	1.93%	98-103
T	ブチルベンゼン	6.758	5.96	11.98	1-200	0.264	3.67%	94-102
IS	1,2-ジクロロベンゼン-D4	6.78	------	------	------	------	------	------
T	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	7.184	0.034	7.82	1-200	0.237	2.04%	103-109
T	1,2,4-トリクロロベンゼン	7.633	0.414	4.17	1-200	0.348	2.26%	102-108
T	ヘキサクロロブタジエン	7.715	0.471	7.08	1-200	0.305	2.70%	101-108
T	ナフタレン	7.788	0.576	5.12	1-200	0.213	1.95%	99-104
T	1,2,3-トリクロロベンゼン	7.928	0.329	4.56	1-200	0.360	1.13%	101-104

*IS：内部標準
**T：ターゲット化合物
***回収範囲

回収率と再現性

VOC 混合標準溶液を添加していない水サンプルと添加した水サンプルを分析し、メソッド回収率を測定しました。VOC 混合標準溶液を、25 µg/L の濃度で流水 10 mL に添加しました。同じメソッドにより、添加した 5 個のサンプルを連続して分析し、再現性を評価しました。各化合物について、測定 5 回の %RSD を算出しました (表 3)。すべての RSD は 6 % 未満でした。回収率は、以下の公式により算出しました :

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{(\text{添加サンプルの濃度} - \text{非添加サンプルの濃度})}{\text{添加濃度 (25 µg/L)}} \times 100$$

各ターゲット化合物の 5 回分析における回収範囲を表 3 に示します。すべての回収率が 90～110 % の範囲内であるという結果が得られました。

DRS レポート

アジレントのデコンボリューションレポート作成ソフトウェア (DRS) は、ターゲット化合物と分離できていないマトリックスのピークが存在する場合に、ターゲット化合物を同定できる最先端のツールです。このソフトウェアを使えば、偽陽性や偽陰性が生じるリスクを大幅に低減することができます。また、クロマトグラフィの分離要件が軽減されるため、高速クロマトグラフィを利用して分析時間を短縮できます。技術概要 [4] で述べられている手順に従い、Agilent DRS ソフトウェアを用いて、54 種類の VOC の DRS ライブラリを作成し、このアプリケーションで応用しました。表 6 に示した DRS レポートを 1 分未満で作成できます。これにより、オンサイトでのスクリーニングや同定の際のデータ解析時間を短縮できます。

結論

環境分析を行うモバイルラボのために、Agilent 5975T LTM GC/MSD および Agilent 7694E ヘッドスペースサンプラを用いた超高速メソッドを開発しました。従来のラボでの分析に比べて、サンプルあたりのサイクルタイムを 40 % 短縮できます。DRS を使えば、データ解析の時間も短縮できます。

この研究の結果は、Agilent 7694E ヘッドスペースサンプラと可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD を使えば、飲料水中 VOC の測定において、EPA メソッド 524.2 で規定されたすべての較正および MDL 基準を満たせることを示しています。

表 6. 添加水サンプルの DRS レポートの一部

MSD デコンボリューションレポート
サンプル名 : spike 1
データファイル : C:\msdchem\2\DATA\DB624 20m\HS\sample spike1.D
日時 : 4:45:56 PM、火曜日、2010 年 8 月 17 日
隣接ピーク減算 = 1
分離能 = 中
感度 = 高
ピーク形状要件 = 中
AMDIS ターゲットライブラリ内で検出された成分について、NIST ライブラリを検索しました。

R.T.	Cas#	化合物名	濃度 (ppb) Chem station	濃度 (ppb) AMDIS	AMDIS 一致率	R.T. 差 (秒)	NIST リバース 一致率	ヒット数
2.0491	75354	1,1-ジクロロエテン	24.11		99	0.0	92	3
2.2847	75092	ジクロロメタン	24.4		96	0.6	95	1
2.4221	156605	1,2-ジクロロエテン (*trans*)	26.21		98	0.6	94	1
2.6364	75343	1,1-ジクロロエタン	25.26		95	0.2	93	1
2.8393	109875	ジメトキシメタン			85	-0.0	62	75

参考文献

1. “Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water”、Method 524.2、U.S. Environmental Protection Agency
2. “Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)”、Method 8260, U.S. Environmental Protection Agency
3. Philip L.Wylie、“Developing an eMethod for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using Purge and Trap/GC with Agilent’s New 5975 inert Mass Spectrometer”、Agilent Technologies、publication 5989-3347EN
4. Xiaofei Ping、“Building Agilent GC/MSD Deconvolution Reporting Libraries for Any Application”、Agilent Technologies、publication 5989-2249EN

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc.

Printed in Japan
October 7, 2010
5990-6442JAJP

Agilent Technologies